

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 805 740**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **00 02861**

⑤1 Int Cl⁷ : A 61 K 7/13

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.03.00.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : LANG GERARD.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.09.01 Bulletin 01/36.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤4 COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE
METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION.

⑤7 L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi certains dérivés substitués de la paraphénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide, et au moins un polymère particulier choisi parmi les polymères amphotères, ou cationiques à motifs récurrents de structure donnée, ou comportant au moins une chaîne grasse, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

FR 2 805 740 - A1



L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi certains dérivés substitués de la paraphénylènediamine et leurs sels d'addition avec un acide et au moins un polymère particulier, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les méta-aminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de

coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

- 5 Il a déjà été proposé, notamment dans les demandes de brevet JP-11-158046, JP-11-158047 et JP-11-158048 des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant, à titre de précurseurs de colorants d'oxydation des dérivés substitués de paraphénylènediamine. Cependant, les colorations obtenues en mettant en œuvre ces compositions ne sont pas toujours assez puissantes,
10 chromatiques ou résistantes aux différentes agressions que peuvent subir les cheveux.

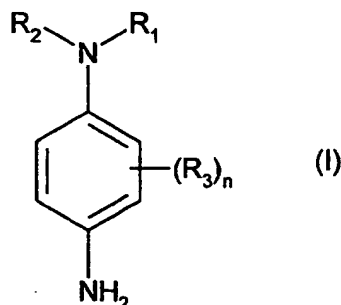
Or, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures d'oxydation, capables de conduire à des colorations aux
15 nuances variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins une base d'oxydation choisie parmi certains dérivés de la paraphénylènediamine de formule (I) définie ci-après et leurs sels d'addition avec un acide et au moins un polymère choisi parmi ceux de formules ci-après définies.

20

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que
25 les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- (A) au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

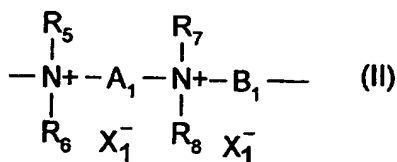
- R_1 et R_2 peuvent prendre l'une des significations i) à v) suivantes :

- 5
- i) R_1 et R_2 représentent simultanément un radical $-(CH_2)_2CHOHCH_2OH$; ou
 - ii) R_1 représente un radical $-CH_2(CHOH)_4CH_2OH$ et R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ; ou
 - 10 iii) R_1 représente un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle et R_2 représente un radical alkylène $-(CH_2)_m-$ dans lequel m est un entier égal à 2 ou à 3, ledit radical alkylène formant un cycle conjointement avec l'atome d'azote, l'atome de carbone du cycle benzénique portant l'atome d'azote et l'un des deux atomes de carbone du cycle benzénique qui lui sont adjacents, étant entendu que lorsque R_1 est un radical alkyle ou aryle, alors soit R_1 , soit ledit radical
 - 15 alkylène est substitué par un radical contenant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre ;
 - iv) R_1 représente un radical $-(CH_2CH_2O)_pR_4$ dans lequel p est un nombre entier compris entre 2 et 8 inclusivement, R_4 et R_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un
 - 20 hétérocycle ;
 - v) R_1 et R_2 forment, conjointement avec l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, un hétérocycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons, ledit hétérocycle étant substitué par au moins un radical contenant au moins un atome de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre ;
- 25
- R_3 représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou aryle, un hétérocycle, un hétérocycle relié au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison éther ou thio, un radical cyano, nitro, hydroxyle, carboxyle, sulfo,

est différent de 0 ; ou bien le cycle pyrrolidinique porte au moins deux substituants ;

- 3) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v) et que R_1 et R_2 forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que $n = 0$ ou 1, alors soit ledit cycle porte au moins deux substituants supplémentaires, soit ledit cycle ne comporte qu'un second substituant différent d'un radical hydroxyle sur le carbone situé en position β par rapport à l'atome d'azote et par rapport au carbone portant ledit substituant hydroxyméthyle ; ou bien lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v) et que R_1 et R_2 forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que $n = 1$, alors R_3 est différent d'un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle ;
- 4) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point iii) les composés de formule (I) doivent remplir au moins une des quatre conditions suivantes :
- a) quelle que soit la valeur de n , le cycle alkylène formé par le radical R_2 comporte un substituant en plus du radical R_1 ; ou
 - b) n est supérieur à 1 ; ou
 - c) lorsque n est égal à 1, alors R_3 représente un radical aryle ou un hétérocycle ; ou
 - d) lorsque n est égal à zéro ou à 1, alors R_1 représente un radical aryle, un hétérocycle ou un radical alkyle substitué différent d'un radical monohydroxyalkyle ;

- (B) au moins un polymère choisi parmi (i) les polymères amphotères, (ii) les polymères cationiques contenant des motifs récurrents de structures (II) ou (III) suivantes et (iii) les polymères différents des précédents comportant au moins une chaîne grasse,



5 alcoxy, aryloxy, cyanoamino, amino, anilino, uréido, sulfamylamino, mono- ou di-alkylsulfamylamino, alkylthio, arylthio, alcoxycarbonylamino, sulfonamido, carbamyle, mono- ou di-alkylcarbamylsulfamyle, sulfonyle, alcoxycarbonyle, azo, acyloxy, carbamyloxy, mono- ou di-alkylcarbamylxyloxy, silyle, silyloxy, aryloxy-carbonylamino, imido, sulfinyle, phosphonyle, aryloxy-carbonyle, acyle ou mercapto ;

10 lesdits radicaux alkyle comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et être substitués par un ou plusieurs radicaux et représenter alors un radical mono ou polyhydroxyalkyle, alcoxyalkyle, aminoalkyle éventuellement substitué sur l'atome d'azote, carboxyalkyle, alkylcarboxyalkyle, thioalkyle, alkylthioalkyle, cyanoalkyle, trifluoroalkyle, sulfoalkyle, phosphoalkyle, ou halogénoalkyle ;

15 lesdits radicaux alcoxy comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques ;

lesdits radicaux aryle comportant de 6 à 26 atomes de carbone et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alkyle, alkyle substitué ou alcoxy ;

20 les hétérocycles étant mono ou polycycliques, chaque cycle comportant 3, 4, 5 ou 6 chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, étant entendu que dans le cas d'hétérocycles polycycliques, au moins un des cycles contient au moins un hétéroatome tel que N, O ou S ;

25 - n est un nombre entier compris entre 0 et 4 ; étant entendu que lorsque n est supérieur à 1, alors les radicaux R_3 peuvent être identiques ou différents et former entre eux un cycle saturé ou insaturé à 3, 4, 5, ou 6 chaînons ;

sous réserve que :

30 1) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v), alors les composés de formule (I) ne contiennent pas plus de 3 radicaux hydroxyle ;

2) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v) et que R_1 et R_2 forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical carbamoyle sur le carbone en position alpha de l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, alors n

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique, ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

5 c) un reste de diamine bis-primaire de formule : $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

d) un groupement uréylène de formule : $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$.

De préférence, X_1^- est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

10

—Formule (III) dans laquelle :

R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$, où p est égal à 0 ou à un nombre

15 entier compris entre 1 et 6,

sous réserve que R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

20

A désigne le radical d'un dihalogénure ou représente de préférence $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

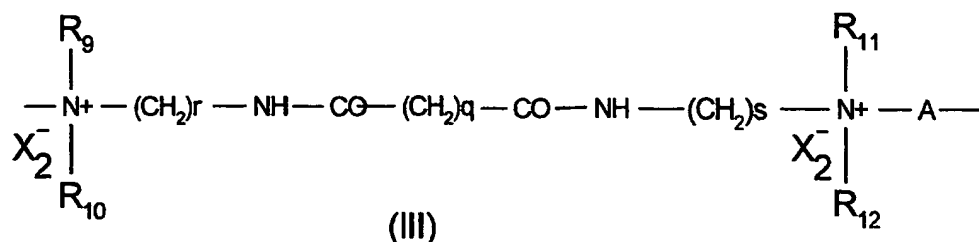
X_2^- désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, de préférence un atome d'halogène.

25

Les sels d'addition avec un acide des dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales selon l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

30

La composition tinctoriale conforme à l'invention ainsi définie, conduit après mélange avec une composition oxydante, à des colorations dans des nuances



—formule (II) dans laquelle :

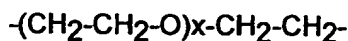
R₅, R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₅, R₆, R₇ et R₈, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R₅, R₆, R₇ et R₈ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R₁₃-D ou -CO-NH-R₁₃-D où R₁₃ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A₁ et B₁ représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X₁⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A₁, R₅ et R₇ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A₁ désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B₁ peut également désigner un groupement -(CH₂)_n-CO-T-OC-(CH₂)_n- dans lequel T désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



variées, chromatiques, puissantes, esthétiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis-à-vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis-à-vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux.

5

Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques qui comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I), au moins un polymère choisi parmi (i) les polymères amphotères, 10 (ii) les polymères cationiques contenant des motifs récurrents de structures (II) ou (III) ci-avant définies et (iii) les polymères différents des précédents comportant au moins une chaîne grasse, et au moins un agent oxydant.

Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de la présente invention, toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres 15 kératiniques.

L'invention vise également un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante 20 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) en association avec au moins un polymère choisi parmi les polymères amphotères, les polymères cationiques à motifs récurrents de formule (II) ou (III) ou les polymères différents des précédents ayant au moins une chaîne grasse, la couleur étant révélée à pH 25 alcalin, neutre ou acide, à l'aide d'une composition contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire.

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture à plusieurs 30 compartiments ou " kits " pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Un dispositif comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) en association avec au moins

un polymère choisi parmi les polymères amphotères, les polymères cationiques à motifs récurrents de formule (II) ou (III) ou les polymères différents des précédents ayant au moins une chaîne grasse, et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

- 5 Un autre dispositif comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) en association ou pas avec au moins un polymère choisi parmi les polymères amphotères, les polymères cationiques à motifs récurrents de formule (II) ou (III) ou les polymères différents des précédents ayant au moins une chaîne grasse, et un deuxième
- 10 compartiment contient un agent oxydant en association avec au moins un polymère choisi parmi les polymères amphotères, les polymères cationiques à motifs récurrents de formule (II) ou (III) ou les polymères différents des précédents ayant au moins une chaîne grasse.

- Un dernier dispositif comporte au moins un compartiment contenant au moins un
- 15 dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I), au moins un autre compartiment comportant au moins un polymère choisi parmi les polymères amphotères, les polymères cationiques à motifs récurrents de formule (II) ou (III) ou les polymères différents des précédents ayant au moins une chaîne grasse, et au moins un autre compartiment contenant un agent oxydant.

20

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

- 25 Parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyl
- 30 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-hexyloxy

- paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-(1''-N-3'',5''-diméthylpyrazolyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-triméthyl 1'',3'',3''-uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-
- 5 diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercapto paraphénylènediamine la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.butylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.octylthio
- 10 paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-β-hydroxyéthyl thioparaphénylènediamine , la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl
- 15 paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-1-N-(4''-N''méthylpipéridyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercapto paraphénylènediamine, la 1-N-(hexyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isooctyloxy
- 20 paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylène-diamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine,
- 25 la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercaptoéthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-(phényl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(4''-N-méthylpiperidyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-
- 30

BNSDOCID: <FR 2805740A1 I >

BNSDOCID: <FR_2805740A1_1>

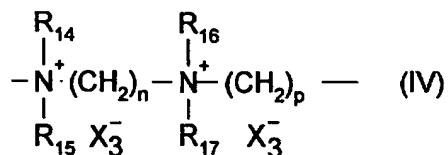
N-méthyl-1-N-(hydroxyéthyl-oxéthyl)-3-phénoxy-carbonyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl)-3-isopropyl-oxéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl)-3-isopropyl-oxéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl)-3-isopropyl paraphénylène-diamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyl-oxéthyl-oxéthyl-oxéthyl)-3-isopropyl-oxéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthyl-oxéthyl)-3-mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(benzyloxyéthyl-oxéthyl-oxéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) utilisés à titre de base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, sont présents dans des concentrations variant de 0,0001 à 20%, de préférence de 0,001 à 15% et encore plus particulièrement de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les polymères à motifs de formule (II) ont de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères cationiques qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante:

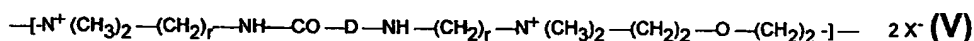


- dans laquelle R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₇, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X₃⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

De préférence on utilisera le polymère de formule (IV) où R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇ désignent le radical méthyle, n et p sont respectivement égaux à 6 et 3 et X₃⁻ égal à Cl⁻ ; ce polymère a pour nom INCI : HEXADIMETHRINE CHLORIDE.

- 10 Les composés à motifs de formule (III) sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324 et peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282.

- On peut aussi utiliser plus particulièrement les polymères cationiques qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante:



et de préférence de masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 inférieure à 100000,

- 20 formule (V) dans laquelle r désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement $-(\text{CH}_2)_q - \text{CO} -$ dans lequel q désigne un nombre égal à 4 ou à 7, et X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

- 25 Parmi les polymères de formule (V), on préfère ceux pour lesquels dans la formule (V) :

a) D représente un groupement $-(\text{CH}_2)_4 - \text{CO} -$, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 (RMN¹³C) étant

d'environ 5600 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AD1,

b) D représente un groupement $-(CH_2)_7-CO-$, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13 ($RMN^{13}C$) étant d'environ 8100 ; un polymère de ce type est proposé par la société MIRANOL sous le nom de MIRAPOL-AZ1,

c) D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13, ($RMN^{13}C$) étant d'environ 25500 ; un polymère de ce type est vendu par la société MIRANOL sous le nom MIRAPOL-A15,

d) un " Block Copolymer " formé de motifs correspondant aux polymères décrits aux alinéas a) et c), proposé par la société MIRANOL sous les noms MIRAPOL-9, (masse moléculaire $RMN^{13}C$, environ 7800) MIRAPOL-175, (masse moléculaire $RMN^{13}C$, environ 8000) MIRAPOL-95, (masse moléculaire $RMN^{13}C$, environ 12500).

Plus particulièrement encore, on préfère selon l'invention le polymère de formule (V) dans laquelle D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore, la masse moléculaire mesurée par RMN du Carbone 13, ($RMN^{13}C$) étant d'environ 25500.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

Selon l'invention, le ou les polymères cationiques peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids environ du poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M 5 font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères amphotères plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

- 10 (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé 15 d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl trimethyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la 20 Société HENKEL.

Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diéthylallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société 25 CALGON.

- (2) Les polymères comportant des motifs dérivant :
- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
 - b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs 30 groupements carboxyliques réactifs, et

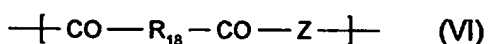
c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylamino-éthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

- 5 Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertibutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides
10 correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

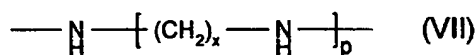
- 15 Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle. On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL
20 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



- dans laquelle R₁₈ représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence
25
30 représente :

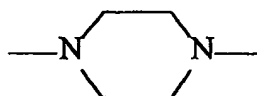
a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où $x=2$ et $p=2$ ou 3 , ou bien $x=3$ et $p=2$

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

- 5 b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (VII) ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $p=1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

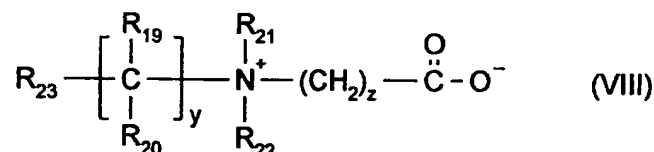


- c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical $\text{---NH---(CH}_2)_6\text{---NH---}$ dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

- 20 Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

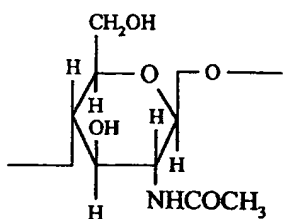


- 25 dans laquelle R_{23} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z

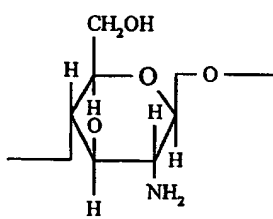
représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{19} et R_{20} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{21} et R_{22} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{21} et R_{22} ne dépasse pas 10.

- 5 Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.
- A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.
- 10

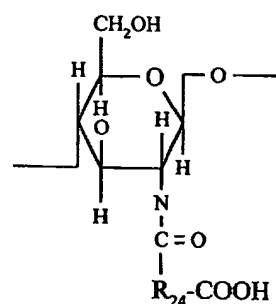
(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules (IX), (X), (XI) suivantes :



(IX)

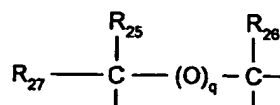


(X)



(XI)

- 15 le motif (IX) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (X) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XI) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XI), R_{24} représente un radical de formule :



- 20 dans laquelle

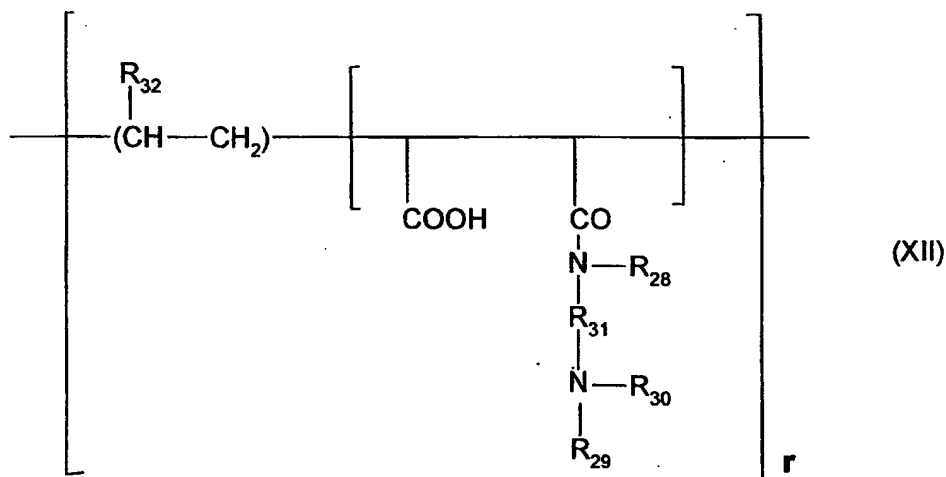
si $q=0$, R_{25} , R_{26} et R_{27} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un

ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R_{25} , R_{26} et R_{27} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

- 5 ou si $q=1$, R_{25} , R_{26} et R_{27} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

- 10 (7) Les polymères répondant à la formule générale (XII) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



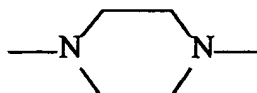
- dans laquelle R_{32} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{28} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{29} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{30} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : $-R_{31}-\text{N}(\text{R}_{29})_2$, R_{31} représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, R_{29} ayant les significations mentionnées ci-dessus,
- 15 ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.
- 20

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



5 où D désigne un radical

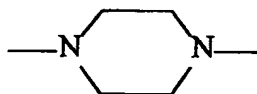


et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

- (9) Les copolymères alkyl(C₁-C₅)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

- Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

- Les polymères différents des précédents et comportant au moins une chaîne grasse selon l'invention, sont de type non ionique, anionique, ou cationique.

Parmi les polymères comportant au moins une chaîne grasse et de type anionique, on peut citer :

- (I) ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement encore par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique ou un acide méthacrylique ou les mélanges de ceux ci, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (XV) suivante :



- dans laquelle R' désigne H ou CH₃, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (XV) plus particulièrement préféré est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C₁₈).

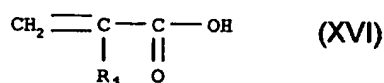
Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

Parmi ces polymères épaississants anioniques à chaîne grasse, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyles inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (XV), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

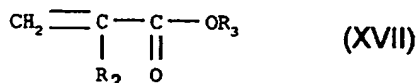
Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

(II) ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé.

De préférence, ces polymères sont choisis parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (XVI) suivante :



dans laquelle, R₁ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique, et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (XVII) suivante :



dans laquelle, R₂ désigne H ou CH₃ ou C₂H₅ (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH₃ (motifs méthacrylates), R₃ désignant un radical alkyle en C₁₀-C₃₀, et de préférence en C₁₂-C₂₂.

Des esters d'alkyles (C_{10} - C_{30}) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

Des polymères anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Parmi ce type de polymères épaississants anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- (i) essentiellement de l'acide acrylique,
- (ii) un ester de formule (XVI) décrite ci-dessus et dans laquelle R_2 désigne H ou CH_3 , R_3 désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone,
- (iii) et un agent réticulant, qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

Parmi ce type de polymères épaississants anioniques à chaîne grasse, on utilisera plus particulièrement ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C_{10} - C_{30} (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou bien ceux constitués de 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C_{10} - C_{30} (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant tel que ceux décrits précédemment.

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1, et le produit vendu par la société S.E.P.I.C. sous la dénomination COATEX SX.

-(III) les terpolymères d'anhydride maléique/ α -oléfine en C₃₀-C₃₈/ maléate d'alkyle tel que le produit (copolymère anhydride maléique/ α -oléfine en C₃₀-C₃₈/maléate d'isopropyle) vendu sous le nom PERFORMA V 1608 par la société NEWPHASE TECHNOLOGIES.

5

-(IV) les terpolymères acryliques comprenant :

(a) environ 20% à 70% en poids d'un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique,

(b) environ 20 à 80% en poids d'un monomère à insaturation α,β -monoéthylénique
10 non-tensio-actif différent de (a),

(c) environ 0,5 à 60% en poids d'un mono-uréthane non-ionique qui est le produit de réaction d'un tensio-actif monohydrique avec un monoisocyanate à insaturation monoéthylénique,

tels que ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0173109 et plus
15 particulièrement celui décrit dans l'exemple 3, à savoir, un terpolymère acide méthacrylique /acrylate de méthyle/diméthyl métaisopropényle benzyl isocyanate d'alcool béhényle éthoxylé (40OE) en dispersion aqueuse à 25%.

-(V) les copolymères comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à
20 insaturation α,β -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkylé.

Préférentiellement ces composés comprennent également comme monomère un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'alcool en C1-C4.

25 A titre d'exemple de ce type de composé on peut citer l'ACULYN 22 vendu par la société ROHM et HAAS, qui est un terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyalkylé.

Les polymères à chaîne grasse de type non ionique, utilisés selon l'invention, sont
30 choisis de préférence parmi :

-(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C₁₆) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,

- celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

10

-(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C₂₂) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18 (chaîne alkyle en C₁₄) et RE205-1 (chaîne alkyle en C₂₀) vendus par la société RHONE POULENC.

15

-(3) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

- les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.

- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

-(4) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C₁-C₆ et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

-(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

-(6) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

5

-(7) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés PURE THIX proposés par la société SUD-CHEMIE.

De préférence, les polyéthers polyuréthanes comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile.

Les polyéthers polyuréthanes peuvent être multiséquencés en particulier sous forme de tribloc. Les séquences hydrophobes peuvent être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquencé par exemple). Ces mêmes polymères peuvent être également en greffons ou en étoile.

Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse peuvent être des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1000 groupements oxyéthylénés. Les polyéthers polyuréthanes non-ioniques comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

Par extension figurent aussi parmi les polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse, ceux dont les séquences hydrophiles sont liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

A titre d'exemples de polyéthers polyuréthanes non-ioniques à chaîne grasse utilisables dans l'invention, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore les Rhéolates 208 , 204 ou 212, ainsi que l'Acrysol RM 184, l'Aculyn 44 et l'Aculyn 46 de la société ROHM &

HAAS [l'ACULYN 46 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool stéarylique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 15% en poids dans une matrice de maltodextrine (4%) et d'eau (81%); l'ACULYN 44 est un polycondensat de polyéthylèneglycol à 150 ou 180 moles d'oxyde d'éthylène, d'alcool décylrique et de méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) (SMDI), à 35% en poids dans un mélange de propylèneglycol (39%) et d'eau (26%)].

On peut également citer le produit ELFACOS T210 à chaîne alkyle en C_{12-14} et le produit ELFACOS T212 à chaîne alkyle en C_{18} de chez AKZO.

Le produit DW 1206B de chez ROHM & HAAS à chaîne alkyle en C_{20} et à liaison uréthane, proposé à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit DW 1206F et le DW 1206J proposés par la société ROHM & HAAS.

Les polyéthers polyuréthanes utilisables selon l'invention sont en particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

Les polymères à chaîne grasse de type cationique utilisés dans la présente invention sont choisis de préférence parmi les dérivés de cellulose quaternisée et les polyacrylates à groupements latéraux aminés non cycliques.

Les dérivés de cellulose quaternisée sont, en particulier,

- les celluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci,
- les hydroxyéthylcelluloses quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, tels que les groupes alkyle, arylalkyle,

alkylaryle comportant au moins 8 atomes de carbone, ou des mélanges de ceux-ci.

Les radicaux alkyle portés par les celluloses ou hydroxyéthylcelluloses quaternisées ci-dessus comportent de préférence de 8 à 30 atomes de carbone.

- 5 Les radicaux aryle désignent de préférence les groupements phényle, benzyle, naphthyle ou anthryle.

On peut indiquer comme exemples d'alkylhydroxyéthyl-celluloses quaternisées à chaînes grasses en C₈-C₃₀, les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18B (alkyle en C₁₂) et QUATRISOFT

- 10 LM-X 529-8 (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM, CRODACEL QL (alkyle en C₁₂) et CRODACEL QS (alkyle en C₁₈) commercialisés par la société CRODA.

- 15 Les polyacrylates à groupements latéraux aminés, quaternisés ou non, possèdent par exemple des groupements hydrophobes du type stéareth 20 (alcool stéarylique polyoxyéthyléné(20)).

Comme exemples de polyacrylates à chaînes latérales aminées, on peut citer les polymères 8781- 121B ou 9492-103 proposés par la société NATIONAL STARCH.

- 20 Dans la composition de teinture d'oxydation selon l'invention, on préfère utiliser un polymère à chaîne grasse de type non ionique cationique.

- 25 Selon l'invention, le ou les polymères à chaîne grasse peuvent représenter environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition. De préférence, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

De préférence, les compositions de l'invention contiennent au moins un coupleur.

- 30 Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-
5 1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy-benzène, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la
10 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, la 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les coupleurs peuvent être présents dans la dite composition selon l'invention à une concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport
15 au poids total de la composition.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut, en outre, renfermer au moins une base d'oxydation additionnelle différente des dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) et/ou au moins un colorant direct.

20

Parmi les bases d'oxydation additionnelles utilisables selon l'invention, on peut citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, les para-aminophénols tels que le 3-méthyl-4-aminophénol et le 4-aminophénol, les
25 orthophénylènes diamines, les orthoaminophénols, les bases doubles, les bases hétérocycliques comme les pyrimidines telles que la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine ou comme les pyrazoles tel que le 1-(2-hydroxyéthyl)-4,5-diamino-pyrazole.

La ou les bases d'oxydation additionnelles peuvent être présentes à une
30 concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Le milieu de la composition approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et
5 l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther
10 du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 1 et 40% et, de préférence, entre environ 5 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut encore contenir une quantité efficace
15 d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des
20 huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, des agents épaississants tels que les acides polyacryliques réticulés ou les hydroxyalkylcelluloses etc....

Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou
25 antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids
30 total de la composition.

La composition selon l'invention peut également contenir un ou plusieurs alcools gras, ces alcools gras étant introduits sous forme pure ou de mélange. On peut

citer parmi eux plus particulièrement les alcools laurique, cétylique, stéarylique, oléique et leurs mélanges. Ces alcools gras peuvent représenter de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition.

De préférence, la composition de l'invention contient au moins un tensioactif
5 nonionique, anionique, cationique ou amphotère dans une proportion allant d'environ 0,1 à 20% en poids.

Encore plus préférentiellement ladite composition contient au moins un tensioactif nonionique.

La composition selon l'invention peut également contenir un polymère cationique
10 autre que celui de la présente invention dans une proportion allant d'environ 0,01 à 10% en poids.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés
15 avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Dans la composition oxydante, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le
20 peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus
25 préférentiellement d'environ 5 à 40.

On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

30

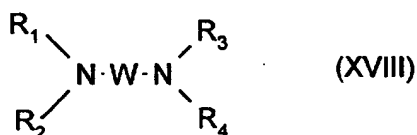
Le pH de la composition colorante ou de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante], est

généralement compris entre les valeurs 4 et 12. Il est de préférence compris entre 6 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

5

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XVIII) suivante :

10



15

dans laquelle, W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

20

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

25

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de poudres, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

30

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir de la composition colorante selon l'invention et de la composition oxydante décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser

agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

5

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

EXEMPLES

On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes :

5

EXEMPLES	1	2	3	4
Dichlorhydrate de 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl-pyrrolidine [dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) conforme à l'invention].....	0,837 g	0,837 g	0,837 g	0,837 g
Dichlorhydrate de 2,4-diamino-1-(β-hydroxy-éthoxy)-benzène.....	0,723 g	0,723 g	0,723 g	0,723 g
MIRAPOL A15 (MIRANOL).....	1 g MA*			
MERQUAT 280 (CALGON).....		1 g MA*		
ACRYLSOL 44 (ROHM & HAAS).....			1 g MA*	
HEXADIMETHRINE CHLORIDE (CHIMEX)				1 g MA*
Support de teinture (*).....	qs	qs	qs	qs
Eau déminéralisée..... q.s.p.....	100 g	100 g	100 g	100 g

* désigne Matière Active

(*) Support de teinture

- 10 - Alkyl C₈-C₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%, vendu sous la dénomination ORAMIX CG 110 ® par la société SEPPIC 3,24 g MA*
- Ethanol..... 18,0 g
- Alcool benzylique..... 1,8 g
- Polyéthylène glycol 400..... 2,7 g
- 15 - Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique en solution aqueuse à 40%, vendu sous la dénomination DISSOLUINE D-40 ® par la société AKZO..... 0,43 g MA*
- Métabisulfite de sodium..... 0,205 g
- Ammoniaque à 20,5% de NH₃ 10,0 g

20

MA* désigne Matière Active

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des 4 compositions tinctoriales décrites ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).

5

Les mélanges ainsi réalisés ont été appliqués pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels permanentés à 90 % de blancs. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

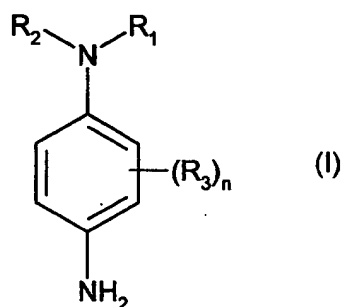
10

Les cheveux ont été teints dans les quatre cas dans une nuance bleu soutenu.

REVENDEICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier
 5 des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- (A) au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- R₁ et R₂ peuvent prendre l'une des significations i) à v) suivantes :

- 15 i) R₁ et R₂ représentent simultanément un radical $-(CH_2)_2CHOHCH_2OH$; ou
 ii) R₁ représente un radical $-CH_2(CHOH)_4CH_2OH$ et R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ; ou
 iii) R₁ représente un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle et R₂ représente un radical alkylène $-(CH_2)_m-$ dans lequel m est un entier égal à 2 ou à 3, ledit radical alkylène formant un cycle conjointement avec l'atome d'azote, l'atome de carbone du cycle benzénique portant l'atome d'azote et l'un des deux atomes de carbone du cycle benzénique qui lui sont adjacents, étant entendu que lorsque R₁ est un radical alkyle ou aryle, alors soit R₁, soit ledit radical alkylène est substitué par un radical contenant au moins un atome d'azote,
 20 d'oxygène ou de soufre ;
 25 iv) R₁ représente un radical $-(CH_2CH_2O)_pR_4$ dans lequel p est un nombre entier compris entre 2 et 8 inclusivement, R₄ et R₂, identiques ou différents,

représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle ou un hétérocycle ;

- 5 v) R₁ et R₂ forment, conjointement avec l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, un hétérocycle saturé à 5, 6 ou 7 chaînons, ledit hétérocycle étant substitué par au moins un radical contenant au moins un atome de carbone, d'azote, d'oxygène de soufre ;

- 10 - R₃ représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou aryle, un hétérocycle, un hétérocycle relié au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison éther ou thio, un radical cyano, nitro, hydroxyle, carboxyle, sulfo, alcoxy, aryloxy, cyanoamino, amino, anilino, uréido, sulfamylamino, mono- ou di-alkylsulfamylamino, alkylthio, arylthio, alcoxycarbonylamino, sulfonamido, carbamyle, mono- ou di-alkylcarbamylsulfamyle, sulfonyle, alcoxycarbonyle, azo, acyloxy, carbamyloxy, mono- ou di-alkylcarbamylloxy, silyle, silyloxy, 15 aryloxycarbonylamino, imido, sulfinyle, phosphonyle, aryloxycarbonyle, acyle ou mercapto ;

- 20 lesdits radicaux alkyle comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et être substitués par un ou plusieurs radicaux et représenter alors un radical mono ou polyhydroxyalkyle, alcoxyalkyle, aminoalkyle éventuellement substitué sur l'atome d'azote, carboxyalkyle, alkylcarboxyalkyle, thioalkyle, alkylthioalkyle, cyanoalkyle, trifluoroalkyle, sulfoalkyle, phosphoalkyle, ou halogénoalkyle ;

- 25 lesdits radicaux alcoxy comportant de 1 à 25 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques ;

lesdits radicaux aryle comportant de 6 à 26 atomes de carbone et pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alkyle, alkyle substitué ou alcoxy ;

- 30 les hétérocycles étant mono ou polycycliques, chaque cycle comportant 3, 4, 5 ou 6 chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, étant entendu que dans le cas d'hétérocycles polycycliques, au moins un des cycles contient au moins un hétéroatome tel que N, O ou S ;

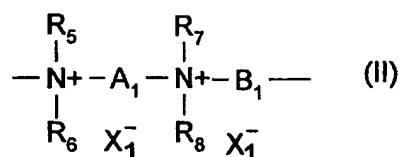
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 ; étant entendu que lorsque n est supérieur à 1, alors les radicaux R_3 peuvent être identiques ou différents et former entre eux un cycle saturé ou insaturé à 3, 4, 5, ou 6 chaînons ;

5 sous réserve que :

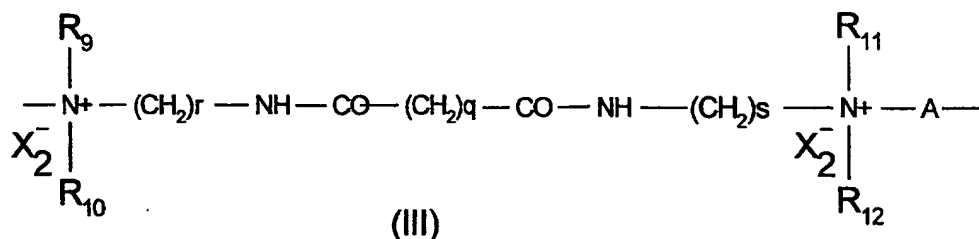
- 1) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v), alors les composés de formule (I) ne contiennent pas plus de 3 radicaux hydroxyle ;
- 2) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v) et que R_1 et R_2 forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical carbamoyle sur le
10 carbone en position alpha de l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, alors n est différent de 0 ; ou bien le cycle pyrrolidinique porte au moins deux substituants ;
- 3) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v) et que R_1 et R_2 forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le
15 carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que $n = 0$ ou 1, alors soit ledit cycle porte au moins deux substituants supplémentaires, soit ledit cycle ne comporte qu'un second substituant différent d'un radical hydroxyle sur le carbone situé en position β par rapport à l'atome d'azote et par rapport au carbone portant ledit
20 substituant hydroxyméthyle ; ou bien lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point v) et que R_1 et R_2 forment un cycle pyrrolidinique substitué par un radical hydroxyméthyle sur le carbone situé en position alpha par rapport à l'atome d'azote sur lequel ils sont fixés, et que $n = 1$, alors R_3 est différent d'un radical alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle ;
- 25 4) lorsque R_1 et R_2 ont les significations définies au point iii) les composés de formule (I) doivent remplir au moins une des quatre conditions suivantes :
 - a) quelle que soit la valeur de n, le cycle alkylène formé par le radical R_2 comporte un substituant en plus du radical R_1 ; ou
 - b) n est supérieur à 1 ; ou
 - 30 c) lorsque n est égal à 1, alors R_3 représente un radical aryle ou un hétérocycle ; ou

d) lorsque n est égal à zéro ou à 1, alors R₁ représente un radical aryle, un hétérocycle ou un radical alkyle substitué différent d'un radical monohydroxyalkyle ;

- 5 - (B) au moins un polymère choisi parmi (i) les polymères amphotères, (ii) les polymères cationiques contenant des motifs récurrents de structures (II) ou (III) suivantes et (iii) les polymères différents des précédents comportant au moins une chaîne grasse,



10



—formule (II) dans laquelle :

- R₅, R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₅, R₆, R₇ et R₈, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R₅, R₆, R₇ et R₈ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R₁₃-D ou -CO-NH-R₁₃-D où R₁₃ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

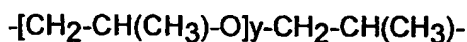
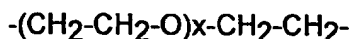
- A₁ et B₁ représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des

groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X_1^- désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A_1 , R_5 et R_7 peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont
5 rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A_1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_1 peut également désigner un groupement $-(CH_2)_n-CO-T-OC-(CH_2)_n-$ dans lequel T désigne :

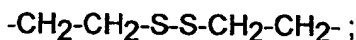
a) un reste de glycol de formule : $-O-Z-O-$, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des
10 formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique, ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant
15 un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : $-NH-Y-NH-$, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



20 d) un groupement uréylène de formule : $-NH-CO-NH-$.

—Formule (III) dans laquelle :

R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β -hydroxyéthyle, β -
25 hydroxypropyle ou $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_pOH$, où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6,

sous réserve que R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

30 q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

A désigne le radical d'un dihalogénure ou représente de préférence $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

X_2^- désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

- 5 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) sont choisis parmi :
- la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-propyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-hexyloxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-(1''-N-3'',5''-diméthylpyrazolyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-triméthyl 1'',3'',3''-uréido paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-méthylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-éthylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercapto paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.butylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-n.octylthio paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-mercaptoéthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(3',4'-dihydroxybutyl)-3-β-hydroxyéthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-1-N-(4''-N''méthylpipéridyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-diméthylamino paraphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-

- pentahydroxyhexyl)-3-méthyl thioparaphénylènediamine, la 1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercapto paraphénylènediamine, la 1-N-(hexyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isooctyloxy
- 5 paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-méthyl paraphénylène-diamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine,
- 10 la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-mercaptoéthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(méthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl) paraphénylènediamine, la 1-N-(phényl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, la 1-N-(4''-N-méthylpiperidyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthoxy paraphénylènediamine, le 4-N-(méthyl)-4-N-
- 15 (2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-amino-7-amino-1-méthylindole, la 1-N-(hydroxyéthoxyéthyl)-1-N-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-3-éthyl paraphénylènediamine, la 1-N-(3',4'-dihydroxybutyl)-5-aminoindoline, la 1-(2'-hydroxyéthyl)-2-méthyl-5-aminoindoline, la 1-méthyl-2-hydroxyméthyl-5-aminoindoline, la 6-méthyl-2-hydroxyéthyl-5-aminoindoline, la
- 20 2-hydroxyéthoxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl-6-isopropyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthyl-3-méthyl-5-aminoindoline, la 2-hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl-5-aminoindoline, la 1-carboxyméthyl-2,3,3-triméthyl-5-aminoindoline, la 1-méthylsulfonamidoéthyl-3-
- 25 méthyl-5-aminoindoline, la 1-uréidoéthyl-6-méthoxy-5-aminoindoline, la 1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxy-hexyl)-5-aminoindoline, la 1-N-(2'-mercaptoéthyl)-5-aminoindoline, le diméthyl ester 6-amino-1-méthyl-1,2,3,4-tétrahydro-furo-[2,3,h]-quinoline 4-méthylester de l'acide phosphorique, la 6-amino-1,2,2-triméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-hexyl-2,2,7-triméthyl-
- 30 4-mercaptométhyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthoxyéthoxyéthoxyéthoxy-3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-2,2,3-

- triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-oxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(éthyl-bis-(hydroxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl))-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 1-(carboxyméthyl)-2,2,3,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydro-
- 5 quinoline, la 1-(hydroxypropyl)-2,2,3-triméthyl-7-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-oxy-
- 10 éthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl)-2,2,3-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptoéthyl)-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,3-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-4-hydroxyméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-4-
- 15 hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3-hydroxypropyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl)-2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-
- 20 1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-oxyéthyl)-2,2-diméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4,7-pentaméthyl-3-hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3'-hydroxypropyl)-4-(hydroxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-
- 25 isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl)-4,4-diméthyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-
- 30 1-(hydroxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl)-4-(hydroxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(hydroxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl-oxyéthyl)-2,2-diméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline, la 6-amino-1-(2',3',4',5',6'-pentahydroxyhexyl)-2,2,4-triméthyl-7-isopropyl-1,2,3,4-

- tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(mercaptoéthyl)-2,2,4-triméthyl-7-(2',3'-dihydroxypropyloxy)-1,2,3,4-tétrahydro-quinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,7-triméthyl-3-mercaptométhyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(uréidoéthyl)-2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, l'acide 6-amino-2,2-diméthyl-7-chloro-1,2,3,4-tétrahydroquinoline-1-propylsulfonique, la 6-amino-1-(4'-pyridinyl)-2,2,7-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-(3',4'-dihydroxybutyl)-2,2,4,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,7-diisopropyl-2,2-diméthyl-4-triméthylsilanyloxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1,2,2,4-tétraméthyl-3-hydroxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 6-amino-1-bromo-2,2-diméthyl-4-mercapto-7-isopropoxy-1,2,3,4-tétrahydroquinoline, la 1-(4'-amino-3'-isopropoxyphényl)-2,6-diméthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-hydroxyéthoxy pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, la 1-(4'-amino-3'-phénoxyphényl)-3-méthylsulfonamido pyrrolidine, l'acide 3-n.butyl pyrrolidine 1-(4'-amino-3'-phénylesulfonique), la 1-(4'-amino-3'-acétylaminophényl)-3-hydroxyméthyl pyrrolidine, le 7-amino-4-(2'-méthyl)-pyrrolydiny-benzofurane, la 1-(4'-aminophényl)-2-(4''-aminophénoxy-méthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-acétylphényl)-4-hydroxy pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-2-(hydroxyéthyl) pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-méthoxyphényl)-2,6-dihydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropoxyphényl)-2,6-diméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropylphényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-isopropoxyphényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-aminophényl)-2-hydroxyméthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-diméthylaminophényl)-2-mercaptoéthoxyéthyl pipéridine, la 1-(4'-amino-3'-(2'',4'')-dichloro) anilino-phényl)-4-méthyl pipéridine, la 1-(4'-aminophényl)-4-méthyl pipéridine, le 1-(4'-aminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-2-méthyl azacycloheptane, la 1-(4'-amino-3'-uréidophényl)-3-hydroxy azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-sulfamoylaminophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, le 1-(4'-amino-3'-méthylthiophényl)-2,7-diméthyl azacycloheptane, la 1-N-4'-hydroxybutyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 1-N-phényl-1-N-(hydroxyéthoxyéthyl)

- paraphénylènediamine, la 1-N-benzyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-triméthylsilyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-triméthylsilyloxy paraphénylènediamine, la 1-N-éthyl-1-N-(méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-phénoxy-carbonylamino paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-(2',5'-dioxypyrrolidinyl) paraphénylènediamine, la 1-N-éthyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-4'pyridinylthio paraphénylènediamine, la 1-N-propyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-sulfinyl paraphénylènediamine, la 1-N-méthyl-1-N-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-phénoxy-carbonyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl) paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-méthoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-méthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropoxy paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(hydroxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-mercaptoéthyl paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis-(benzyloxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthyl)-3-isopropyl paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 25 3. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que, les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,0001 à 20 % en poids du poids total de la composition.
- 30

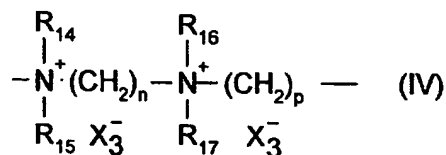
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,001 à 15 % en poids du poids total de la composition.

5

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le ou les dérivés substitués de paraphénylènediamine de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,01 à 10 % en poids du poids total de la composition.

10

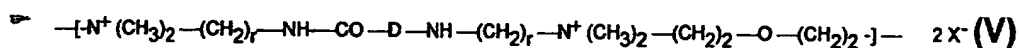
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IV) suivante:



15 dans laquelle R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₇, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X₃⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

20 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les substituants R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇ désignent le radical méthyle, n et p étant respectivement égaux à 6 et 3.

25 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (V) suivante:



dans laquelle r désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D est nul ou représente un groupement $\text{---} (\text{CH}_2)_q \text{---} \text{CO} \text{---}$ dans lequel q désigne un nombre

30 égal à 4 ou à 7, et X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que dans la formule (V), D désigne la valeur zéro, X désigne un atome de chlore.
- 5 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques représentent de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.
- 10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les polymères amphotères sont des polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et
- 15 groupements carboxyliques ou sulfoniques; ou bien K et M désignent des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes; ou bien K et M désignent une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement
- 20 carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné; ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.
- 25 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les polymères amphotères sont choisis parmi les polymères résultant de la copolymérisation de l'acide acrylique, ou l'acide méthacrylique, ou l'acide maléique, ou l'acide alpha-chloracrylique, ou du chlorure de
- 30 diéthylallylammonium, avec un dialkylaminoalkyl(méth)acrylate ou un dialkyl-aminoalkyl(méth)acrylamide.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 12 à 13, caractérisée par le fait que le ou les polymères amphotères représentent de 0,01

% à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le ou les polymères comportant au moins une chaîne grasse selon l'invention, sont de type non ionique, anionique, ou cationique.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les polymères anioniques comportant au moins une chaîne grasse sont choisis parmi ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse.

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les polymères anioniques comportant au moins une chaîne grasse sont choisis parmi ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C_{10} - C_{30}) d'acide carboxylique insaturé.

18. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les polymères anioniques comportant au moins une chaîne grasse sont choisis parmi ceux comportant parmi leurs monomères un acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et un ester d'acide carboxylique à insaturation α,β -monoéthylénique et d'un alcool gras oxyalkyléné.

19. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les polymères non ioniques comportant au moins une chaîne grasse sont des celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, ou, des hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse.

20. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les polymères non ioniques comportant au moins une chaîne grasse sont des polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui sont

des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

21. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les polymères non ioniques comportant au moins une chaîne grasse sont des polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse.

22. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les polymères cationiques comportant au moins une chaîne grasse sont des dérivés de cellulose quaternisée et des polyacrylates à groupements latéraux aminés non cycliques.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 15 à 22, caractérisée par le fait que le ou les polymères à chaîne grasse représentent de 0,01 à 10% en poids, et de préférence de 0,1 à 5%, en poids du poids total de la composition.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un coupleur.

20

25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

26. Composition selon les revendications 24 ou 25, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-

- diaminophénoxy)-propane, le sésamol, le 1-amino-2-méthoxy-4,5-méthylènedioxy-benzène, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, la 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, la 1-phényl-
5 3-méthyl-pyrazole-5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont présents à une concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

10

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle et/ou au moins un colorant direct.

- 15 29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 1-N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, les para-aminophénols, les orthophénylènes diamines, les orthoaminophénols, les bases doubles, les bases hétérocycliques.

20

30. Composition selon les revendications 28 et 29, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles sont présentes à une concentration comprise entre 0,0001 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

25

31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

- 30 32. Composition selon la revendication 31, caractérisée par le fait que les solvants sont présents dans des proportions comprises entre 1 et 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 5 et 30 %.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient des séquestrants, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des
5 conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines, des opacifiants, des agents épaississants, des agents réducteurs ou antioxydants, des alcools gras, des agents alcalinisants ou acidifiants.
- 10 34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un tensioactif anionique, nonionique, cationique ou amphotère et de préférence non ionique.
- 15 35. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisée par le fait qu'elle est obtenue par mélange d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 34 et d'une composition contenant au moins un agent oxydant.
- 20 36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que le pH est compris entre les valeurs 4 et 12 et de préférence entre 6 et 11.
- 25 37. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates, les enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons, le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.
- 30 38. Composition selon la revendication 37, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes, et de préférence de 5 à 40 volumes.

39. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I)
- 5 défini à l'une quelconque des revendications 1 ou 3, en association avec au moins un polymère choisi parmi les amphotères, les cationiques à motifs récurrents de formule (II) ou (III), ou les polymères différents des précédents et comportant au moins une chaîne grasse, définis à l'une quelconque des revendications 7 à 23, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide, à
- 10 l'aide d'une composition contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition colorante ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire.
40. Procédé selon la revendication 39, caractérisée par le fait qu'il consiste à
- 15 appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir de la composition selon l'invention et de la composition oxydante, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis
- 20 éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.
41. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
- 25 cheveux, qui comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) défini à l'une quelconque des revendications 1 ou 3 et au moins un polymère choisi parmi les amphotères, les cationiques à motifs récurrents de formule (II) ou (III), ou les polymères différents des précédents et comportant au moins une chaîne grasse, définis à l'une
- 30 quelconque des revendications 7 à 23, et au moins un autre compartiment contenant au moins un agent oxydant.

42. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) défini à l'une quelconque des revendications 1 ou 3 en association ou pas avec au moins un polymère choisi parmi les amphotères, les cationiques à motifs récurrents de formule (II) ou (III), ou les polymères différents des précédents et comportant au moins une chaîne grasse, définis à l'une quelconque des revendications 7 à 23, et un autre compartiment contenant un agent oxydant en association avec au moins un polymère choisi parmi les amphotères, les cationiques à motifs récurrents de formule (II) ou (III), ou les polymères différents des précédents et comportant au moins une chaîne grasse, définis à l'une quelconque des revendications 7 à 23.
43. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, qui comporte au moins un compartiment contenant au moins un dérivé substitué de paraphénylènediamine de formule (I) défini à l'une quelconque des revendications 1 ou 3, au moins un autre compartiment contenant au moins un polymère choisi parmi les amphotères, les cationiques à motifs récurrents de formule (II) ou (III), ou les polymères différents des précédents et comportant au moins une chaîne grasse, définis à l'une quelconque des revendications 7 à 23, et au moins un autre compartiment contenant un agent oxydant.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

2805740

N° d'enregistrement
national

FA 585755

FR 0002861

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	DE 197 07 545 A (HENKEL KGAA) 27 août 1998 (1998-08-27) * page 3, ligne 15-18, 31-41, 61, 62 * * revendications 7, 9, 12 * * page 5, ligne 37-47; exemples 1, 2 *	1-43	A61K7/13
Y	DE 197 28 335 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 8 janvier 1998 (1998-01-08) * page 3, ligne 44, 45, 67, 68 * * page 4, ligne 1-9, 26-39 * * page 6, ligne 48-50 * * revendications 3, 6, 7; exemples 1, 2 *	1-43	
Y	EP 0 673 641 A (OREAL) 27 septembre 1995 (1995-09-27) * le document en entier *	1-43	
D, Y	US 4 702 906 A (JACQUET BERNARD ET AL) 27 octobre 1987 (1987-10-27) * colonne 10, ligne 66 - colonne 11, ligne 35; exemples C1-C4, C29-C33, C42, C4, C55 *	1-43	
D, Y	FR 2 270 846 A (OREAL) 12 décembre 1975 (1975-12-12) * page 16, ligne 10-22; exemples 2, 10 *	1-43	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K
D, A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 11, 30 septembre 1999 (1999-09-30) & JP 11 158048 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 15 juin 1999 (1999-06-15) * abrégé * & JP 11 158048 A 15 juin 1999 (1999-06-15) * figures A1-A25 *	1-43	

Date d'achèvement de la recherche		Examineur
25 janvier 2001		Sierra Gonzalez, M

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

**RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 585755
FR 0002861

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait
l'objet de recherches incomplètes:
1-43

Raison:

Les revendications 1-43 présentes ont trait à une très grande variété de compositions. La formule I (composé du type paraphénylènediamine tel que défini dans les revendications) comprend un très grand nombre de variables et donne un très grand nombre de composés à différences structurelles très marquées, utilisés comme bases d'oxydation dans un contexte, la teinture de fibres kératiniques, où les paraphénylènediamines sont déjà connues comme bases d'oxydation. Cependant, un seul exemple, le dichlorhydrate de 1-(4'-amino-3'-méthylphényl)-4-hydroxy-2-méthyl-pyrrolidine) à été décrit. La description d'un seul composé spécifique peut difficilement justifier un support pour les revendications, et ne saurait fournir matière suffisante à l'homme de l'art pour réaliser l'invention couvrant le champ très large ainsi revendiqué. Un fondement et/ou un exposé ne peut cependant être trouvé que pour un nombre limité de composés et par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux composition de teinture comprenant:

A/ une base d'oxydation telle que définie par la formule (I) dans laquelle R3 et n prennent les significations définies dans la revendication 1 et R1 et R2 prennent la signification telle que défini au point v de cette formule,

B/ au moins un polymère tel que défini dans la revendication 1.